Comparação das três estatísticas

META

Comparar as estatísticas de Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac e Bose-Einstein.

OBJETIVOS

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

Entender a influência das propriedades quânticas nas propriedades termodinâmicas de gases ideais quânticos.

Conhecer as condições termodinâmicas em que os efeitos quânticos podem ser desprezados.

Resolver problemas envolvendo estes conceitos.

PRÉ-REQUISITOS

Aulas anteriores e cálculo diferencial e integral.

10.1 Introdução

Prezado aluno, até aqui estudamos a estatística de Maxwell-Boltzmann (MB), a qual possui fundamentação clássica, a de Fermi-Dirac (FD) e a de Bose-Einstein (BE), as quais são baseadas em princípios quânticos para, respectivamente, férmions e bósons.

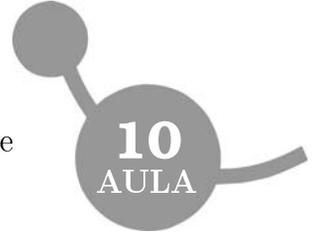
Vamos agora comparar estas três estatísticas. Para isso, iremos estudar o gás ideal quântico via FD e BE, onde calcularemos propriedades termodinâmicas que serão comparadas entre si e com os resultados do gás ideal clássico, que foi estudado por nós via MB (aulas 5, 6 e 7). Além disso, iremos verificar quais as situações que as três estatísticas são equivalentes.

10.2 Gás ideal quântico

Vamos estudar um gás ideal quântico, o qual é composto por moléculas que são férmions ou bósons. Sendo assim, este gás deve seguir a estatística de FD ou a de BE.

10.2.1 Gás ideal bosônico

Inicialmente, vamos considerar um gás formado por N moléculas bosônicas monoatômicas e não interagentes. Por simplicidade, não iremos desprezar o spin das moléculas. Como neste caso o bóson é massivo, podemos usar o resultado da densidade de estados obtido na eq. (8.11), sem considerar o fator multiplicativo 2 ocasionado pelo spin. Sendo assim, dividindo esta equação por 2, temos

$$g(\epsilon) = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\epsilon^{1/2}. \tag{10.1}$$

Podemos usar este resultado para escrevermos a distribuição de energia de BE através da versão contínua da eq. (9.4)

$$\begin{aligned} \rho(\epsilon) &= \frac{g(\epsilon)}{N}\frac{1}{\exp(\alpha+\epsilon/k_BT)-1} \\ &= \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{Nh^3}\frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\alpha+\epsilon/k_BT)-1}. \end{aligned} \quad (10.2)$$

Devemos considerar a condição de normalização da densidade de probabilidade

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty \rho(\epsilon)d\epsilon \\ &= \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{Nh^3}\int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\alpha+\epsilon/k_BT)-1}d\epsilon. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Com isso, temos

$$N = \frac{2Z}{\sqrt{\pi}h^3}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp(\alpha+x)-1}dx,$$

onde $Z = V(2\pi mk_BT)^{3/2}$ é a função de partição do gás ideal clássico [eq. (5.27)]. Fizemos a seguinte mudança de variável: $x = \epsilon/k_BT$. Resolvendo a integral, obtemos

$$N = \frac{Z}{h^3}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{\exp(-j\alpha)}{j^{3/2}}.$$

Note que esta soma é convergente, visto que para bósons $\alpha \geq 0$ [eq. (9.5)]. Sendo assim, vamos aproximar este somatório considerando apenas seus dois primeiros termos

$$N \approx \frac{Z}{h^3}\exp(-\alpha)\left[1+\frac{\exp(-\alpha)}{2^{3/2}}\right]. \quad (10.4)$$

Agora, podemos isolar α

$$\exp(-\alpha) \approx \frac{Nh^3}{Z}\left(1+\frac{Nh^3}{Z2^{3/2}}\right)^{-1}. \quad (10.5)$$

Comparação das três estatísticas

Através da eq. (10.4) podemos notar que o somatório atinge o valor máximo quando $\alpha = 0$, ou seja

$$\frac{Nh^3}{Z} \leq \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{3/2}} = \zeta(3/2) \approx 2{,}612375349,$$

onde $\zeta(x) \equiv \sum_{j=1}^{\infty} j^{-x}$ é a função Zeta de Riemann. Consequentemente,

$$\frac{Nh^3}{Z2^{3/2}} \leq \frac{\zeta(3/2)}{2^{3/2}} \approx 0{,}9236141622.$$

Sendo assim, podemos reescrever a eq. (10.5), como a soma de uma P.G. infinita de razão $-Nh^3/Z2^{3/2}$. Logo,

$$\exp(-\alpha) \approx \frac{Nh^3}{Z} \sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{Nh^3}{Z2^{3/2}} \right)^j .$$

Como esta soma também é convergente, vamos usar uma aproximação de primeira ordem,

$$\exp(-\alpha) \approx \frac{Nh^3}{Z} \left(1 - \frac{Nh^3}{Z2^{3/2}} \right), \qquad (10.6)$$

onde conseguimos escrever α em função de Z e de N.

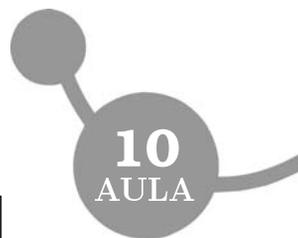
Agora, vamos calcular a energia interna do gás

$$U \equiv N\langle\epsilon\rangle = N \int_0^{\infty} \epsilon\rho(\epsilon)d\epsilon.$$

Substituindo a eq. (10.2) na equação acima e fazendo a mudança de variável, $x = \epsilon/k_BT$, obtemos

$$\begin{aligned} U &= \frac{2Zk_BT}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{\exp(\alpha + x) - 1} dx \\ &= \frac{3}{2} k_BT \frac{Z}{h^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp(-j\alpha)}{j^{5/2}}. \end{aligned}$$

Como esta soma também é convergente, podemos aproximá-la considerando apenas seus dois primeiros termos, ou seja,

$$U \approx \frac{3}{2} k_BT \frac{Z}{h^3} \exp(-\alpha) \left[1 + \frac{\exp(-\alpha)}{2^{5/2}} \right].$$

Substituindo na equação acima a eq. (10.6), temos

$$\begin{aligned} U &\approx \frac{3}{2}k_BT\frac{Z}{h^3}\frac{Nh^3}{Z}\left(1-\frac{Nh^3}{Z2^{3/2}}\right)\left[1+\frac{1}{2^{5/2}}\frac{Nh^3}{Z}\left(1-\frac{Nh^3}{Z2^{3/2}}\right)\right] \\ &= \frac{3}{2}Nk_BT\left\{1-\frac{Nh^3}{Z2^{5/2}}+\mathcal{O}\left[\left(\frac{Nh^3}{Z}\right)^2\right]\right\}. \end{aligned}$$

Para mantermos nossas aproximações coerentes, vamos desprezar os termos de ordem quadrática e superiores. Com isso, temos

$$U \approx \frac{3}{2}Nk_BT\left(1-\frac{Nh^3}{Z2^{5/2}}\right). \tag{10.7}$$

Comparando com o resultado do gás ideal clássico, $U = \frac{3}{2}Nk_BT$, vemos que o efeito quântico bosônico é diminuir a energia do gás.

É possível obter a pressão do gás através da seguinte relação:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \tag{10.8}$$

onde o subscrito representa que a derivada deve ser calculada mantendo a entropia, S, constante (processo adiabático reversível ou isentrópico). Com esta equação é possível demonstrar que para um gás ideal, clássico ou quântico, a seguinte relação é válida

$$P = \frac{2U}{3V}. \tag{10.9}$$

Substituindo a eq. (10.7) na eq. (10.9), encontramos a pressão do gás ideal bosônico

$$P \approx \frac{Nk_BT}{V}\left(1-\frac{Nh^3}{Z2^{5/2}}\right). \tag{10.10}$$

Note que, da mesma forma que acontece para a energia interna, aqui também percebemos que o efeito quântico bosônico para a pressão é reduzí-la.

O desvio das propriedades termodinâmicas de um gás quântico em relação a um gás clássico é denominado de degeneração do gás*.

*O termo "degeneração" empregado aqui não tem nenhuma relação direta com a degenerescência de estados quânticos.

Comparação das três estatísticas

Note que, temos três condições distintas para obtermos o resultado clássico nas eqs. (10.7) e (10.10). A primeira é tomando o limite clássico da mecânica quântica, que corresponde a $h \to 0$. A segunda é tomando o limite $T \to \infty$, visto que $Z \propto T^{3/2}$. A terceira condição é tomando o limite de um gás muito diluído, pois $N/Z \propto N/V$. Perceba que a primeira condição é justificada por argumentos puramente quânticos, enquanto a segunda e a terceira ocorrem por questões estatísticas, que serão melhor discutidas na sec. 10.3 .

10.2.2 Gás ideal fermiônico

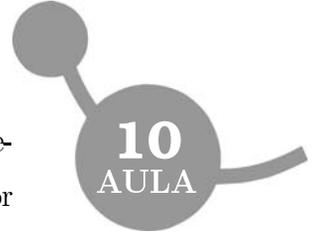
Agora, vamos considerar que nosso gás é formado por N moléculas fermiônicas, não interagentes e sem spin. Neste caso, a densidade de níveis é a mesma do caso bosônico [eq. (10.1)]. Portanto, seguindo a distribuição de FD, temos

$$\rho(\epsilon) = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{Nh^3} \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\alpha + \epsilon/k_B T) + 1}.$$

No entanto, para férmions, α pode assumir qualquer valor real. No caso de $\alpha \geq 0$, que normalmente é válido para altas temperaturas, pode ser feito um desenvolvimento análogo ao que fizemos no caso bosônico e obtemos

$$U \approx \frac{3}{2} N k_B T \left(1 + \frac{Nh^3}{Z 2^{5/2}}\right), \tag{10.11}$$

$$P \approx \frac{N k_B T}{V} \left(1 + \frac{Nh^3}{Z 2^{5/2}}\right), \tag{10.12}$$

onde percebemos que, ao contrário do caso bosônico, o efeito quântico fermiônico é de aumentar a energia e a pressão do gás. É possível perceber que as três condições necessárias para obtermos os resultados clássicos são idênticas às apresentadas no caso bosônico.

Para $\alpha < 0$, que ocorre em baixas temperaturas, não podemos usar o mesmo método matemático do caso bosônico, por questões de não convergência de somatórios que precisaríamos utilizar. Fazendo uso de técnicas matemáticas mais sofisticadas [2], é possível encontrar

$$U \approx \frac{3}{5} N\epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2\right], \tag{10.13}$$

$$P \approx \frac{2}{5}\frac{N\epsilon_F}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2\right]. \tag{10.14}$$

Note que a eq. (10.13) está de acordo com a eq. (8.15), a qual é válida para $T = 0$.

10.3 Comparação das três estatísticas

Na seção anterior vimos que gases ideais possuem pequenos efeitos quânticos quando duas condições associadas a questões estatísticas são estabelecidas, as quais iremos abordar nesta seção. Estas condições são: alta temperatura e alta diluição.

Vamos reescrever a distribuição de MB da seguinte forma

$$\rho_{MB}(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{Z}\exp(-\beta\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{N}\exp(-\alpha - \beta\epsilon),$$

onde $\alpha \equiv \ln(Z/N)$, pode ser interpretado estatisticamente como uma constante de normalização da densidade de probabilidade e $\beta = 1/k_B T$. Da mesma forma, podemos usar a mesma interpretação estatística para α e β para escrevermos as distribuições de FD e BE

$$\rho_{FD}(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{N}\frac{1}{\exp(\alpha + \beta\epsilon) + 1},$$

$$\rho_{BE}(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{N}\frac{1}{\exp(\alpha + \beta\epsilon) - 1}.$$

Comparação das três estatísticas

Perceba que podemos escrever as três distribuições compactadamente, como

$$\frac{g(\epsilon)}{N\rho(\epsilon)} + \delta = \exp(\alpha + \beta\epsilon), \tag{10.15}$$

onde

$$\delta = \begin{cases} -1, & \text{para} \quad \text{FD;} \\ 0, & \text{para} \quad \text{MB;} \\ 1, & \text{para} \quad \text{BE.} \end{cases} \tag{10.16}$$

Sabemos que o número de partículas com energia entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ é $n(\epsilon)d\epsilon$, onde

$$n(\epsilon) \equiv N\rho(\epsilon).$$

Sendo assim, $n(\epsilon)$ pode ser chamado de densidade de partículas em função da energia, pois sua integração resulta no número total de partículas

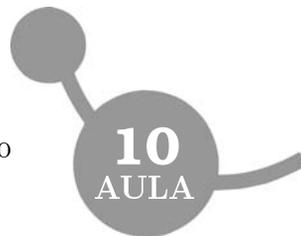
$$\int_0^\infty n(\epsilon)d\epsilon = \int_0^\infty N\rho(\epsilon)d\epsilon = N \underbrace{\int_0^\infty \rho(\epsilon)d\epsilon}_{1} = N.$$

Sendo assim, podemos reescrever a eq. (10.15) da seguinte forma:

$$\frac{g(\epsilon)}{n(\epsilon)} + \delta = \exp(\alpha + \beta\epsilon), \tag{10.17}$$

Note que se $n(\epsilon) \ll g(\epsilon)$, para todo valor de ϵ, o termo δ pode ser desprezado, implicando que as estatísticas quânticas de FD e BE se tornam aproximadamente iguais à estatística clássica de MB

$$n_{FD}(\epsilon) \approx n_{BE}(\epsilon) \approx n_{MB}(\epsilon) = \frac{N}{Z} g(\epsilon) \exp(-\epsilon/k_B T).$$

Isto acontece em altas temperaturas e em sistemas diluídos, visto que para $k_B T \gg \epsilon$, a equação acima no indica que

$$\frac{n_{MB}(\epsilon)}{g(\epsilon)} \approx \frac{N}{Z}$$

e, consequentemente, a função de partição corresponde ao número total de níveis,

$$Z = \int_0^\infty g(\epsilon),$$

que em geral é aproximadamente proporcional ao volume do sistema. Sendo assim, como $N/Z \sim N/V$, para altas temperaturas

$$\frac{n_{MB}(\epsilon)}{g(\epsilon)} \approx \frac{N}{Z} \ll 1, \quad \text{para } k_B T \gg \epsilon.$$

Diante desta análise, podemos desprezar os efeitos quântico-estatísticos, abordados nas aulas 8 e 9, para altas temperaturas. Isto justifica o emprego da estatística de MB em abordagens semi-clássicas, como feito na aula 7, desde que a temperatura do sistema seja muito maior que a temperatura característica em questão.

10.4 Conclusão

Vimos que as propriedades termodinâmicas que emergem das três estatísticas, em geral são distintas. No entanto, em altas temperaturas os efeitos quânticos responsáveis por esta distinção são desprezíveis.

10.5 Resumo

Para um gás ideal quântico, em altas temperatura, temos

$$U \approx \frac{3}{2} N k_B T \left(1 \pm \frac{Nh^3}{Z 2^{5/2}}\right),$$

$$P \approx \frac{N k_B T}{V} \left(1 \pm \frac{Nh^3}{Z 2^{5/2}}\right).$$

onde o sinal positivo é para o caso fermiônico e o negativo é para o bosônico. Em baixas temperaturas, para o gás fermiônico, temos

$$U \approx \frac{3}{5} N\epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2\right],$$

$$P \approx \frac{2}{5}\frac{N\epsilon_F}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2\right].$$

As distribuições das três estatísticas podem ser escritas como

$$\frac{g(\epsilon)}{N\rho(\epsilon)} + \delta = \exp(\alpha + \beta\epsilon),$$

onde

$$\delta = \begin{cases} -1, & \text{para} \quad \text{FD;} \\ 0, & \text{para} \quad \text{MB;} \\ 1, & \text{para} \quad \text{BE.} \end{cases}$$

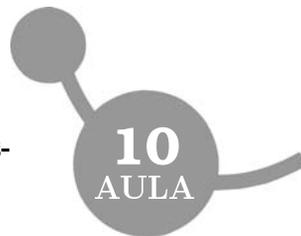
Em altas temperaturas,

$$\rho_{FD}(\epsilon) \approx \rho_{BE}(\epsilon) \approx \rho_{MB}(\epsilon).$$

10.6 Atividades

ATIV. 10.1. Demonstre a relação termodinâmica exibida pela eq. (10.8).

Comentário: Uma consulta na ref. [1] poderá auxiliar na resolução desta atividade.

ATIV. 10.2. Demonstre que para gases ideais monoatômicos, clássico ou quântico, a eq. (10.9) é válida.

Comentário: Uma consulta na ref. [1] poderá auxiliar na resolução desta atividade.

ATIV. 10.3. Mostre que um gás ideal monoatômico fermiônico, desprezando os efeitos de spin, possui as seguintes equações de estado aproximadas

$$U \approx \frac{3}{2}Nk_BT\left(1+\frac{Nh^3}{Z2^{5/2}}\right),$$

$$P \approx \frac{Nk_BT}{V}\left(1+\frac{Nh^3}{Z2^{5/2}}\right).$$

Comentário: Que tal seguir o roteiro desenvolvido na sec. 10.2.1 ?

ATIV. 10.4. (a) Mostre que para um gás ideal monoatômico fermiônico, o calor específico molar à volume contante é

$$c_V \approx \frac{1}{2}R\pi^2\frac{T}{\Theta_F},$$

para $T \ll \Theta_F$. Este resultado pode servir como uma boa estimativa para o calor específico provocada pelos elétrons livres em um metal. Sendo assim, (b) compare este resultado com o da ativ. 9.7, para temperaturas baixas, mostrando que a razão entre o calor específico da vibração da rede e o dos elétrons é

$$\frac{24}{5}\pi^2\frac{\Theta_F}{\Theta_D^3}T^2.$$

(c) Justifique o limite

$$\lim_{T\to 0}\frac{c_V}{T} = \text{constante},$$

usado na sec. 3.5 .

Comentário: Use o resultado da energia interna da atividade anterior para obter o resultado do item (a).

Referências

[1] ALONSO, M; FINN, E. J. *Fisica. Volumen III*: Fundamentos Cuanticos y Estadisticos. Edicion Revisada y Aumentada. Wilmigton: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.

[2] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. 1.ed. Nova Iorque: Harcourt, 1976.